

D-13005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
15. November 2001 (15.11.2001)

PCT

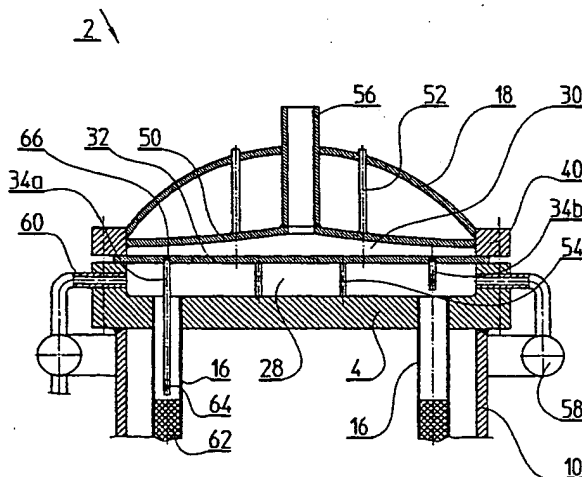
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/85332 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B01J 8/06 GMBH [DE/DE]; Werftstrasse 17, 94469 Deggendorf (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/05030
- (22) Internationales Anmeldedatum: 4. Mai 2001 (04.05.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100 21 986.1 5. Mai 2000 (05.05.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): DEGGENDORFER WERFT UND EISENBAU
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GÜTLHUBER, Friedrich [DE/DE]; Gartenstrasse 4, 94526 Metten (DE).
- (74) Anwälte: BAUER, Robert usw.; Boeters & Bauer, Berateranger 15, 81541 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): JP, KR, US.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: TUBULAR REACTOR FOR CARRYING OUT EXOTHERMIC GAS PHASE REACTIONS

(54) Bezeichnung: RÖHRENREAKTOR ZUR DURCHFÜHRUNG EXOTHERMER GASPHASENREAKTIONEN



(57) Abstract: The invention relates to a tubular reactor (2), for carrying out exothermic gas phase reactions, comprising a sealed reaction tube bundle (8), extending between two tube endplates (4, 6), with a reaction gas mixture flowing therein, irrigated by a heat transfer medium, within an enclosing reactor jacket (10) and a cap (18, 20), spanning each of the tube endplates (4, 6) connected to a gas feed, or gas outlet line respectively. The invention is characterised in that within the gas feed side cap (18), as well as a first gas-introduction chamber (28), connected to the interior of the reaction tubes (16), a separately-fed, second gas-introduction chamber (30), with separate tube endplate (32), connected to the gas introduction end, or to a separate gas introduction tube extending to directly before the gas introduction end of the reaction tubes, is provided for a second reaction gas. The premature mixing of explosion-critical reactants with the reaction gas stream can thus be avoided, with a relatively simple and practical construction, which improves the reactant loading thereof.

(57) Zusammenfassung: Ein Röhrenreaktor (2) zur Durchführung exothermer Gasphasenreaktionen und mit einem sich abgedichtet zwischen zwei Rohrböden (4, 6) erstreckenden, von einem Reaktionsgasgemisch durchströmten Reaktionsrohrbündel (8), das innerhalb eines umgebenden Reaktormantels (10) von einem Wärmeträger umspült wird, sowie mit einer den jeweiligen

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

Best Available Copy

WO 01/85332 A1

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

---

Rohrboden (4, 6) überspannenden Haube (18, 20) in Verbindung mit einer Gaszuführungs- bzw. einer Gasabführungsleitung kennzeichnet sich dadurch, dass sich innerhalb der gaseintrittsseitigen Haube (18) neben einer mit dem Inneren der Reaktionsrohre (16) in Verbindung stehenden ersten Gaszuführungskammer (28) eine separat speisbare und einen eigenen Rohrboden (32) aufweisende zweite Gaszuführungskammer (30) in Verbindung mit in das Gaseintrittsende oder bis unmittelbar vor das Gaseintrittsende der Reaktionsrohre (16) ragenden separaten Gaszuführungsrohren (34) für ein zweites Reaktionsgas befindet. Dadurch wird bei verhältnismässig einfacher konstruktiver Ausführbarkeit eine vorzeitige Beimischung eines explosionskritischen Reaktanten zu dem Reaktionsgasstrom vermieden, womit dessen Beladung mit diesem Reaktanten verbessert werden kann.

## Röhrenreaktor zur Durchführung exothermer Gasphasenreaktionen

Die Erfindung betrifft einen Röhrenreaktor gemäß Gattungsbe-  
griff des Patentanspruchs 1.

Derartige Röhrenreaktoren finden für vielerlei chemische Reak-  
tionsprozesse Verwendung, unter anderem die katalytische Oxi-  
dation von Kohlenwasserstoffen wie zum Beispiel zur Herstel-  
lung von Ethylenoxid oder von Essigsäure. Dabei erfolgt die  
Umsetzung beispielsweise im Kreislaufverfahren, wobei vor Ein-  
tritt in den Reaktor laufend frisches Reaktionsgas zugesetzt  
und nach dem Austritt aus dem Reaktor die abzuführenden  
Stoffströme abgetrennt werden. Die Ausbeute pro Durchgang und  
damit auch die Größe des Reaktors samt zugehöriger Aggregate  
wie Pumpen, Gebläse und dergl. sowie die dafür erforderliche  
Antriebsleistung hängen wesentlich von der Effizienz der Um-  
setzung und diese wiederum von dem Mischungsverhältnis der Re-  
aktanten ab. Dieses findet indessen Grenzen in der Be-  
herrschbarkeit der anfallenden Reaktionswärmemenge und in man-  
chen Fällen auch in einem Abbrand- oder sogar Explosionsrisi-  
ko. So ist man dabei herkömmlicherweise etwa gezwungen, den O<sub>2</sub>-  
Anteil am Eintritt des Reaktors auf wenige Prozent zu begren-  
zen. Ähnliche Probleme bestehen beispielsweise bei der Her-  
stellung von Phthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Acro-  
lein und Acrylsäure.

Durch mancherlei Maßnahmen ist es bereits gelungen, die Bela-  
dung des Reaktionsgasgemisches mit einer kritischen Komponen-  
te, wie z.B. O<sub>2</sub>, dadurch zu steigern, daß man die sich entlang

den Kontaktrohren einstellende Temperatur in gewünschter Weise über den Wärmeträgerkreislauf steuert. Maßnahmen hierfür sind etwa DE-C-2 201 528 zu entnehmen, wonach der Reaktor in mehrere aufeinanderfolgende Abschnitte mit mehr oder weniger separaten Wärmeträgerkreisläufen und ggf. auch unterschiedlichen Katalysatorfüllungen unterteilt sein kann und dazu noch verschiedenartige Umlenk- und/oder Verteilerplatten Verwendung finden können. Des weiteren wurde bereits vorgeschlagen, zumindest einen Anteil der kritischen Komponente erst nach und nach im Zuge des Reaktionsablaufes zuzuführen, so z.B. mittels durch die Reaktionsrohre hindurchlaufender separater Gaszuführungsrohre mit verstreuten oder auch diskreten aufeinanderfolgenden Gasaustrittsstellen (Tonkovich et al. "Inorganic Membrane Reactors for the Oxidative Coupling of Ethane", Chem. Engineering Science, Vol. 51, No. 11, 1996, S. 3051 - 3056, bzw. US-A-5,723,094). Derartige Gaszuführungsrohre sind freilich, vor allem in industriellem Umfang, nur schwer zu verwirklichen, nicht zuletzt was eine wünschenswerte Verteilung des Gasaustritts über die Rohrlänge angeht, aber auch hinsichtlich der Gaszuführung zu einer Vielzahl solcher Gaszuführungsrohre, die bei einem industriellen Röhrenreaktor etwa 10.000 oder mehr betragen kann.

Der Erfindung liegt von daher die Aufgabe zugrunde, bei einem Röhrenreaktor konventioneller Art gemäß Gattungsbegriff des Patentanspruchs 1 auf rationelle Weise die Möglichkeit zu schaffen, die Beladung des Reaktionsgasgemisches mit einer entflammungs- oder gar explosionskritischen Komponente zu vergrößern.

Diese Aufgabe ist maßgeblich mit den Kennzeichnungsmerkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst. Die Unteransprüche geben dazu

vorteilhafte Ausgestaltungsmöglichkeiten oder auch Zusatzmaßnahmen an.

Die betreffenden kurzen Gaszuführungsrohre in Verbindung mit einer zugehörigen Gaszuführungskammer innerhalb der Gaseintrittshaube ermöglichen es, eine entflammungs- oder explosionskritische Reaktionsgaskomponente erst unmittelbar vor Beginn der angestrebten Reaktion zuzuführen und, sollte es - etwa infolge einer Fehlsteuerung - doch einmal zu einer Entflammung oder gar Explosion kommen, die Zufuhr dieser Komponente rasch zu unterbinden, vor allem wenn die betreffende Gaszuführungskammer ein kleines Volumen erhält, um so die Ausbreitung des Abbrands im Reaktor zu begrenzen und vor allem den sich innerhalb des Reaktors einstellenden Druckanstieg gering und leicht beherrschbar zu halten. Dazu noch erübrigen sich Abdichtungsprobleme bezüglich einer Wandhindurchführung der Gaszuführungsrohre, wie sie etwa nach US-A-5,723,094 zu erwarten sind. Auch können die Gaszuführungsrohre nach der Erfindung mitsamt ihrer Gaszuführungskammer entnommen werden, um so die Befüllung der Reaktionsrohre mit Katalysator nicht zu behindern.

Die Einspeisung eines zweiten Reaktanten in die Reaktionsrohre eines Röhrenreaktors über in dem Gaseintrittsende der Reaktionsrohre endende eigene Zuführungsrohre ist zwar bereits anderweitig, etwa aus US-A-4,221,763, bekannt, doch handelt es sich hiernach um eine verhältnismäßig geringe Zahl einzeln durch die Gaseintrittshaube hindurchgeführter und dort entsprechend abzudichtender Rohre, durch die etwa Kohlenstaub eingeblasen wird. In ähnlicher Weise finden in Reaktionsrohre mündende Gaszuführungsrohre bei mancherlei Reformern (z.B. WO97/05947) oder auch zum Mischen von Gasen mit Flüssigkeiten

in sog. Falling-Film-Reaktoren (z.B. US-A-5,445,801) Verwendung.

Nachfolgend werden einige vorteilhafte Ausführungsbeispiele und Ausgestaltungsmöglichkeiten der Erfindung anhand der Figuren genauer beschrieben. Von diesen zeigt

Fig. 1 einen schematischen Längsschnitt durch einen erfindungsgemäßen Röhrenreaktor gemäß einem ersten Ausführungsbeispiel,

Fig. 2 einen schematischen Längsschnitt durch den Gaseintrittsbereich eines erfindungsgemäßen Röhrenreaktors in einer anderen Ausführungsform,

Fig. 3 einen ebensolchen Längsschnitt gemäß einem dritten Ausführungsbeispiel,

Fig. 4 einen ebensolchen Längsschnitt gemäß einem vierten Ausführungsbeispiel,

Fig. 5 einen ebensolchen Längsschnitt gemäß einem fünften Ausführungsbeispiel,

Fig. 6, stark vergrößert, eine beispielhafte Ausbildung des Gaszutritts zu den Gaszuführungsrohren nach der Erfindung samt deren Anschluß an den betreffenden Rohrboden,

Fig. 7 eine andere beispielhafte Ausführungsform des Gaszutritts zu den Gaszuführungsrohren,

Fig. 8 eine dritte beispielhafte Ausführungsform des Gaszutritts zu den Gaszuführungsrohren,

Fig. 9 noch eine weitere beispielhafte Ausführungsform des Gaszutritts zu den Gaszuführungsrohren,

Fig. 10 einen geschnittenen Abschnitt eines Reaktionsrohres mit dem darin befindlichen Ende des betreffenden Gaszuführungsrohres und

Fig. 11 ein Schema eines erfindungsgemäßen Röhrenreaktors ähnlich demjenigen der Fig. 1, jedoch mit schematisch angegebenen Mitteln für eine besondere Art der Temperatursteuerung entlang den Kontaktrohren.

Der in Fig. 1 dargestellte Röhrenreaktor 2 besitzt in insoweit üblicher Weise ein sich abgedichtet zwischen zwei Rohrböden 4 und 6 erstreckendes Reaktionsrohrbündel 8, das innerhalb eines umgebenden Reaktormantels 10 von einem im Betrieb flüssigen Wärmeträger, gewöhnlich in Gestalt eines Salzbad, umspült wird. In dem gezeigten Beispiel tritt Wärmeträger am gasaustrittsseitigen Ende des Reaktormantels 10 durch einen Rohrstutzen 12 ein und am gaseintrittsseitigen Ende durch einen Rohrstutzen 14 aus, jedoch könnten Ein- und Austritt des Wärmeträgers auch in bekannter Weise über Ringkanäle erfolgen, ebenso wie der Wärmeträger generell im Gleichstrom anstatt im Gegenstrom in bezug auf das Reaktionsgasgemisch durch den Reaktormantel 10 hindurchtreten könnte. Sodann könnte das Reaktionsgasgemisch auch von unten nach oben anstatt, wie gezeigt, von oben nach unten durch die Reaktionsrohre 16 hindurchtreten.

Den stirnseitigen Abschluß des Reaktors 2 bilden im wesentlichen nach außen gewölbte Hauben 18 und 20 mit zentralen Gaseintritts- und Gasaustrittsstutzen 22 bzw. 24.

Während jedoch bei herkömmlichen Röhrenreaktoren die gaseintrittsseitige Haube selbst eine einzige mit den Reaktionsrohren 16 in Verbindung stehende Gaszuführungskammer bildet, um den Reaktionsrohren fertig vorgemischtes Reaktionsgas zuzuführen, ist bei dem Reaktor 2 gemäß Fig. 1 zwischen die gaseintrittsseitige Haube, 18, und den gaseintrittsseitigen Rohrboden 4 zur Speisung der Reaktionsrohre 16 eine durch einen seitlichen Rohrstutzen 26 hindurch speisbare erste Gaszuführungskammer 28 zwischengeschaltet, die von einer unter der Haube 18 liegenden zweiten Gaszuführungskammer 30 durch einen weiteren Rohrboden, 32, getrennt ist. In dem Rohrboden 32 sind, darin abgedichtet, nach unten hin bis in die Reaktionsrohre 16 hineinragende Gaszuführungsrohre 34 für die Einspeisung eines zweiten gasförmigen Reaktanten verankert, der in die zweite Gaszuführungskammer 30 durch den Gaseintrittsstutzen 22 hindurch eintritt. Der Rohrboden 32 ist abgedichtet zwischen einem Flansch 36 der zylindrischen Seitenwand 38 und einem entsprechenden Flansch 40 an der Haube 18 eingespannt. Im Gegensatz zu den Rohrböden 4 und 6, die das Gewicht des Rohrbündels 8 und zum Teil auch dasjenige des innerhalb des Reaktormantels 10 befindlichen Wärmeträgers zu tragen sowie ggf. einer größeren Druckdifferenz zu widerstehen haben, kann der Rohrboden 32 bei geringer Druckdifferenz zwischen dem ersten und zweiten eingeführten Reaktanten verhältnismäßig leicht ausgeführt werden. Dies gilt umsomehr, wenn der Rohrboden 32, wie gezeigt, auf dem Rohrboden 4 mittels Tragstangen 42 abgestützt ist.

Innerhalb der Gaszuführungskammer 30 ist eine transversale Gasverteilungsplatte 41 zu erkennen, die mit nach Strömungsverteilungsgesichtspunkten variierenden Durchbrechungen prinzipiell ähnlich gestaltet sein kann wie die in DE-C-2 201 528



(dort allerdings für den Wärmeträger) angegebenen "Umlenkscheiben" 60 und 61.

Eine über Füße 44 mit einigem Abstand auf dem Rohrboden 4 aufliegende, vorzugsweise aber dennoch gasdurchlässige Zentrierplatte 46 hält die unteren Enden der Gaszuführungsrohre 34 in zentrierter Position in bezug auf die Reaktionsrohre 16. Bei großer Gasdurchlässigkeit, wie sie bei einer solchen Platte ohne weiteres zu verwirklichen ist, kann die Zentrierplatte 46 auch unmittelbar auf dem Rohrboden 4 aufliegen. Die Zentrierplatte 46 ist auf den Gaszuführungsrohren 34 verschiebbar. Nach Entfernen der Haube 18 kann der Rohrboden 32 mitsamt den Gaszuführungsrohren 34 und der Zentrierplatte 46 entnommen werden, welche dabei auf Vorsprüngen an den unteren Enden der Gaszuführungsrohre 34 zu liegen kommt, um so beim Wiederaufbau die Einführung der Gaszuführungsrohre 34 in die zugehörigen Reaktionsrohre 16 zu erleichtern.

Soweit bei den nachfolgend beschriebenen weiteren Ausführungsbeispielen gleichartige Elemente auftreten, finden für diese die gleichen Bezugszeichen Verwendung wie bei dem Ausführungsbeispiel nach Fig. 1.

Gemäß Fig. 2 ist das Volumen der zweiten Gaszuführungskammer 30 von einem Einbau in Gestalt einer in die Haube 18 eingeschweißten Platte 50 begrenzt, die sich an der Haube 18 über Tragstangen 52 abstützt, ebenso wie der Rohrboden 32 sich an dem Rohrboden 4 über Tragstangen 54 abstützt. Während die Tragstangen 52 an die Haube 18 angeschweißt sind, ruhen die Tragstangen 54 aus Demontierbarkeitsgründen auf dem Rohrboden 4 lose auf.

In diesem Fall erfolgt die Zuführung des zweiten Reaktanten zu der zweiten Gaszuführungskammer 30 über ein massives, die Haube 18 durchsetzendes zentrales Rohr 56, das zugleich ebenfalls der Abstützung der Platte 50 an der Haube 18 dienen kann. Wie ersichtlich, ist die Platte 50 gewölbt, um auf diese Weise der Kammer 30 eine nach außen zu abnehmende Höhe zu vermitteln, welche der nach außen zu abnehmenden Menge des radial durch die Kammer 30 hindurchtretenden zweiten Reaktanten entspricht, um auf diese Weise der Kammer 30 ein kleinstmögliches Volumen zu verleihen. Als weitere Variante gegenüber Fig. 1 erfolgt die Zuführung des ersten Reaktanten zu der ersten Gaszuführungskammer 28 gemäß Fig. 2 aus einer Ringleitung 58 über eine Mehrzahl radial einmündender Rohre 60. Dies erlaubt es, auch die Gaszuführungskammer 28 niedrig und so ihr Volumen klein zu halten, um auch die Zufuhr des ersten Reaktanten - gewöhnlich eines bereits für sich reaktionsfähigen Gemischs - rasch unterbinden und überdies seine Verweildauer in dem Reaktor gering halten zu können. Es hat sich nämlich gezeigt, daß die Selbstzündwahrscheinlichkeit eines insofern kritischen Gasgemisches mit der Dauer seines Bestehens zunimmt.

In bezug auf die Gaszuführungsrohre 34 sind auf beiden Seiten der Fig. 2 zwei Varianten gezeigt, die in Wirklichkeit alternativ und nicht nebeneinander auftreten werden. Auf der linken Seite ist ein Gaszuführungsrohr 34a in das betreffende Reaktionsrohr 14 hinein und bis unmittelbar vor eine darin befindliche Katalysatorfüllung 62 reichend gezeigt, während das Gaszuführungsrohr 34b auf der rechten Seite der Fig. 2 nur bis vor das gaseintrittsseitige Ende des zugehörigen Reaktionsrohres 16 reicht. Statt frei vor der Katalysatorfüllung 62 könnte das Gaszuführungsrohr 34a freilich auch innerhalb einer dieser vorausgehenden Inertmaterialsicht enden.

In beiden gezeigten Fällen ist am Ende des Gaszuführungsrohres 34 eine Mischdüse 64, hier in Gestalt eines Venturirohres, zu erkennen, während sich am Eintrittsende des Gaszuführungsrohres eine Drosselstelle 66 befindet, um den Gaszutritt zu wie auch den Gasaustritt aus dem Gaszuführungsrohr 34 zu dosieren. Diese Dosierung vermag erforderlichenfalls auch einem radialen Druckabfall innerhalb der Gaszuführungskammer 30 Rechnung zu tragen. Die Mischdüse 64 soll eine möglichst rasche und effektive Beimischung des zweiten zu dem ersten Reaktanten bewirken. Unter Umständen können an dem Gaszuführungsrohr (34) auch mehrere solche Mischdüsen vorgesehen sein.

Es versteht sich, daß der betreffende Reaktor 2 in Wirklichkeit weit mehr als die gezeigten zwei Reaktionsrohre 16 und Gaszuführungsrohre 34 aufweisen wird und die Darstellung in Fig. 2 (und weiteren) nur illustrativ zu verstehen ist.

Die Ausführung gemäß Fig. 3 unterscheidet sich von derjenigen nach Fig. 2 insoweit, als hier die Haube 18 mit der Gaszuführungskammer 28 eine Einheit bildet, indem der Rohrboden 32 ebenso wie die Platte 50 an die Haube 18, genauer gesagt einen zylindrischen Flanschring 68 derselben, angeschweißt ist. In diesem Fall ist an den Tragstangen 52 neben der Platte 50 auch der Rohrboden 32 aufgehängt.

Nach Fig. 4 ist der Rohrboden 32 ebenso wie die Platte 50 konisch bzw. gewölbt, um aus den vorausgehend genannten Gründen neben der zweiten Gaszuführungskammer 30 auch der ersten Gaszuführungskammer 28 ein geringstmögliches Volumen und überdies dem Rohrboden 32 größere Steifigkeit zu geben. Davon abgesehen entspricht diese Ausführungsform weitgehend derjenigen aus Fig. 3.

Nach Fig. 5 ist eine baulich separate zweite Gaszuführungskammer 30 innerhalb der ersten Gaszuführungskammer 28 angeordnet, die in diesem Fall von einem an die Peripherie des Rohrbodens 4 anschließenden zylindrischen Flanschansatz 70 sowie der gas-eintrittsseitigen Haube 18 gebildet wird. Die Zuführung des ersten Reaktanten zu der Gaszuführungskammer 28 erfolgt durch einen außermittig in der Haube 18 angeordneten Rohrstutzen 72, während die Zuführung des zweiten Reaktanten zu der Gaszuführungskammer 30 wiederum durch ein die Haube 18 durchsetzendes zentrales Rohr 56 geschieht, das in diesem Fall jedoch zwecks Demontierbarkeit der Kammer 30 geteilt ist.

Der Rohrboden 32 der Gaszuführungskammer 30 ist über Schraubbolzen 74 mit Abstand über dem Rohrboden 4 angebracht. Die obere Begrenzung der Kammer 30 wird von einer flachen Schale 76 gebildet, die über hohle Schraubbolzen 78 mit dem Rohrboden 32 verschraubt ist. Für den durch den Rohrstutzen 72 eintretenden ersten Reaktanten ist die Kammer 30 umgehbar, und überdies vermag er durch die hohlen Schraubbolzen 78 hindurchzutreten, um so seinen Weg in die Reaktionsrohre 16 zu finden.

In den Figuren 6 - 9 ist jeweils der Rohrboden 32 der zweiten Gaszuführungskammer 30 mit einem darin ein- oder daran angeschweißten Gaszuführungsrohr 34 sowie die betreffende Drosselstelle 66 zu erkennen. Gemäß Fig. 6 wird die Drosselstelle 66 von einer angefasten Bohrung 90 innerhalb einer Stirnwand 92 des Rohres 34, gemäß Fig. 7 von einem Bund 94 innerhalb einer Durchbohrung 96 des Rohrbodens 32, gemäß Fig. 8 von einem hohlen, entsprechend dimensionierten Schraubnippel 98 innerhalb einer abgesetzten Durchbohrung 100 des Rohrbodens 32 und gemäß Fig. 9 von einer durch eine Kreuzbohrung 102 seitlich zugängigen axialen Bohrung 104 innerhalb eines massiven Endabschnitts 106 des betreffenden Rohres 34 in Verbindung mit einer axial

in bezug auf die Bohrung 104 verstellbaren Stiftschraube 108 gebildet, die in ihrer jeweiligen Stellung durch eine Kontermutter 110 fixierbar ist.

In Fig. 10 ist das stromabwärts gelegene Ende eines Gaszuführungsrohres 34 innerhalb des umgebenden Reaktionsrohres 16 zu erkennen. Wie ersichtlich wird dieses Ende in bezug auf das Rohr 16 durch Zentriermittel in Gestalt daran angebrachter Flügel 120 zentriert, die zwecks Erleichterung der Einführung in das Rohr 16 stirnseitig angefast sind. In bezug auf die in Fig. 1 dargestellte Zentrierplatte 46 können die Flügel 120 zugleich die Vorsprünge bilden, auf denen die Zentrierplatte bei Entfernung des Rohrbodens 32 mit den Gaszuführungsrohren 16 zur Auflage kommt.

Des weiteren zeigt die Figur eine Mischdüse 64 am Ende des Gaszuführungsrohres 34, die mit einer Drosselstelle 122 ähnlich der vorausgehend beschriebenen Drosselstelle 66 am Anfang des Gaszuführungsrohres 34 kombiniert ist, welche die gleiche Funktion erfüllt. Im übrigen weist die hier gezeigte Mischdüse 64 neben einer stirnseitigen Gasaustrittsöffnung 124 mehrere teils hintereinanderliegende, teils diametral einander gegenüberliegende - oder auch kranzförmig verteilte - seitliche Gasaustrittsöffnungen 126 auf. Bei am Anfang des Gaszuführungsrohres angeordneter Drosselstelle, wie z.B. nach den Figuren 6 bis 9, könnten derartige seitliche Gasaustrittsstellen sich auch weiter zum Rohranfang hin und selbst bis außerhalb des jeweiligen Reaktionsrohres 16 fortsetzen, um so eine fortschreitende und möglichst intensive Beimischung des zweiten Reaktanten zu erreichen.

Um das Mischungsverhältnis der Reaktanten in bezug auf die Gesamtheit der Reaktionsrohre 16 noch weiter zu vergleichmäßi-

gen, als dies etwa mittels der Drosselorgane an den Gaszuführungsrohren möglich ist, kann dem ersten Reaktanten, z.B. Ethylen, in herkömmlicher Weise bereits vor Eintritt in den Reaktor 2 eine Teilmenge des zweiten Reaktanten, z.B.  $O_2$ , bis zu einer Größe zugemischt werden, welche für sich noch keine riskante Mischung entstehen läßt. Damit nämlich läßt sich die durch die Gaszuführungsrohre 34 im Reaktor 2 zugeführte Teilmenge des zweiten Reaktanten entsprechend reduzieren.

Es sei angemerkt, daß in bezug auf das angegebene Beispiel  $O_2$  nicht notwendigerweise den durch die Gaszuführungsrohre zugegebenen zweiten Reaktanten bilden muß. Vielmehr ist es auch denkbar,  $O_2$  - oder ein unkritisches Ethylen- $O_2$ -Gemisch - als ersten Reaktanten über die erste Gaszuführungskammer 28 und Ethylen als zweiten Reaktanten über die zweite Gaszuführungskammer hindurch zuzuführen.

Fig. 11 zeigt, ebenso schematisch, einen im wesentlichen mit demjenigen nach Fig. 1 übereinstimmenden Röhrenreaktor 2, der allerdings innerhalb des Reaktormantels 10 durch eine transversale Trennplatte 130 in zwei in bezug auf den Wärmeträgerkreislauf unterschiedliche Bereiche, 132 und 134, unterteilt ist. Derartige Maßnahmen sind, wie gesagt, der eingangs genannten Veröffentlichung DE-C-2 201 528 (Fig. 5) zu entnehmen.

Links neben dem gezeigten Reaktor 2 ist diagrammmäßig der Temperaturverlauf innerhalb des Reaktors entlang den Reaktionsrohren 16 dargestellt.

Während man mittels in dem Abschnitt 134 herbeigeführter Verdampfung des Wärmeträgers die Temperatur auf konstantem Niveau hält, läßt man in dem stromaufwärts gelegenen Abschnitt 132 die Temperatur des dort allein flüssigen Wärmeträgers von dem

gaseintrittsseitigen Rohrboden 4 hinweg stetig ansteigen. Auf diese Weise gelingt es, den Reaktor ohne Entzündungs- oder Explosionsgefahr und selbst ohne Gefahr einer lokalen Überhitzung, die an der nämlichen Stelle sogleich zu einer unerwünschten Endreaktion führen könnte, unter noch größerer Beladung des Reaktionsgasgemischs mit der kritischen Komponente, wie zum Beispiel  $O_2$ , zu fahren, als dies allein mit der verzögerten Zuführung über die aus der sekundären Gaszuführungskammer 30 gespeisten Gaszuführungsrohre 34 möglich wäre.

Selbstverständlich lassen sich mit entsprechender Auslegung des Wärmeträgerkreislaufs, ggf. in Verbindung mit mehreren Trennplatten wie der in Fig. 11 gezeigten Trennplatte 130, gewünschtenfalls auch noch kompliziertere Temperaturprofile entlang den Reaktionsrohren 16 erreichen. Zumeist kann man annehmen, daß die Reaktivität am Beginn der Reaktionsrohre infolge des hohen  $O_2$ -Anteils am höchsten ist, so daß es schon aus diesem Grunde wünschenswert ist, dort eine vergleichsweise niedrigere Temperatur zu haben. Im weiteren Verlauf der Reaktion nimmt die Reaktivität ab, was durch Erhöhung der Wärmeträgertemperatur ausgeglichen werden kann. Ab einem bestimmten Umsetzungsgrad hingegen erscheint eine weitere Temperaturerhöhung unangebracht. In diesem Bereich also kann mit Verdampfung gearbeitet werden.

Der anfallende Dampf wird in einem Separator 136 von der flüssigen Phase getrennt und einer anderweitigen Verwendung zugeführt, während der flüssige Wärmeträger in den Kreislauf zurückgeführt wird. Andererseits wird, bei 138, der als Dampf abgeführte Wärmeträger laufend ersetzt. Dazu stehen die Kreisläufe der Reaktorabschnitte 132 und 134 bei 140 miteinander in Verbindung. 142 ist ein Kühler und 144 eine Pumpe im Kreislauf des Abschnitts 132.

Sofern für beide Bereiche, 132 und 134, der gleiche Wärmeträger Verwendung findet und umsomehr, wenn ohnehin, wie in Fig. 11 gezeigt, die Kreisläufe beider Abschnitte miteinander in Verbindung stehen, braucht im übrigen die Trennplatte 130 nicht vollkommen dicht zu sein.

Unter Umständen kann das Reaktionsgas noch in der Gasauslaßkammer 146 unter der Haube 20 reaktionsfähig sein und so zu einem Brand führen. In solchen Fällen empfiehlt es sich, das Reaktionsgas noch vor Austritt aus den Reaktionsrohren 16 vermittels des Wärmeträgers zu kühlen und überdies, etwa durch Einbauten, auch der Gasauslaßkammer 146 ein geringstmögliches Volumen zu geben, um so die Verweilzeit des austretenden Reaktionsgases darin zu verkürzen.

In bestimmten Fällen kann es auch noch wünschenswert sein, um so die Ausbeute pro Durchlauf noch weiter zu verbessern, bezüglich des hauptsächlichen Reaktionsgasstromes einen erfindungsgemäßen Röhrenreaktor mit einem oder mehreren gleich- oder auch andersartigen Reaktoren hintereinanderschalten.



## Patentansprüche

1. Röhrenreaktor (2) zur Durchführung exotermere Gasphasenreaktionen, mit einem sich abgedichtet zwischen zwei Rohrböden (4, 6) erstreckenden, von einem Reaktionsgasgemisch durchströmten und eine Katalysatorfüllung aufweisenden Reaktionsrohrbündel (8), das innerhalb eines umgebenden Reaktormantels (10) von einem Wärmeträger umspült wird, und mit einer den jeweiligen Rohrboden (4, 6) überspannenden Haube (18, 20) in Verbindung mit einer Gaszuführungs- bzw. einer Gasabführungsleitung, dadurch gekennzeichnet, daß sich innerhalb der gaseintrittsseitigen Haube (18) neben einer mit dem Inneren der Reaktionsrohre (16) in Verbindung stehenden ersten Gaszuführungskammer (28) eine separat speisbare und einen eigenen Rohrboden (32) aufweisende zweite Gaszuführungskammer (30) in Verbindung mit in das Gaseintrittsende oder bis unmittelbar vor das Gaseintrittsende der Reaktionsrohre (16) ragenden separaten Gaszuführungsrohren (34) für ein zweites Reaktionsgas befindet.
2. Röhrenreaktor (2) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest eine der beiden Gaszuführungskammern (28, 30) ein wesentlich geringeres Volumen besitzt als der verfügbare Raum unter der gaseintrittsseitigen Haube (18) dies zulassen würde.
3. Röhrenreaktor (2) nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die betreffende Gaszuführungskammer (28, 30) gegenüber dem verfügbaren Volumen durch mindestens einen Einbau (50) verkleinert ist.

4. Röhrenreaktor (2) nach Anspruch 3, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Einbau aus einer in die gaseintrittsseitige Haube (18) transversal verlaufend eingeschweißten Platte (50) besteht.
5. Rohrenreaktor (2) nach Anspruch 4, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Platte (50) zusätzlich in ihrem mittleren Bereich an der gaseintrittsseitigen Haube (18) abgestützt ist.
6. Rohrenreaktor (2) nach Anspruch 5, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Abstützung zumindest teilweise von einem entsprechenden massiven zentralen Gaszuführungsrohr (56) gebildet wird.
7. Rohrenreaktor (2) nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Platte (50) und ggf. ebenso der Rohrboden (32) der zweiten Gaszuführungskammer (30) im wesentlichen gewölbt oder konisch ist.
8. Rohrenreaktor (2) nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Rohrboden (32) der zweiten Gaszuführungskammer (30) gegenüber dem gaseintrittsseitigen Rohrboden (4) des Reaktionsrohrbündels (8) und/oder gegenüber der gaseintrittsseitigen Haube (18) abgestützt ist.
9. Rohrenreaktor (2) nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Rohrboden (32) der zweiten Gaszuführungskammer (30) zwischen einem Flansch (40) der gaseintrittsseitigen Haube (18) und einem solchen (36) in Verbindung mit dem Reaktormantel (10) eingespannt ist.
10. Röhrenreaktor (2) nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Rohrboden (32) der zweiten

Gaszuführungskammer (30) samt dieser lösbar an dem gaseintrittsseitigen Rohrboden (4) des Reaktionsrohrbündels (8) angebracht ist.

11. Röhrenreaktor (2) nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die gesamte zweite Gaszuführungskammer (30) mit der gaseintrittsseitigen Haube (18) integriert ist.
12. Röhrenreaktor (2) nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Gaszuführungskammer (30) samt den daran anschließenden Gaszuführungsrohren (34) ebenso wie die gaseintrittsseitige Haube (18) abnehmbar ist.
13. Röhrenreaktor (2) nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest eine der beiden Gaszuführungskammern (28, 30) eine Gasverteilungsplatte (41) mit Durchbrechungen variierenden Querschnitts aufweist.
14. Röhrenreaktor (2) nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest eine der Gaszuführungskammern (28, 30) von der Reaktorlängsmittelachse hinweg eine nach Strömungsverteilungsgesichtspunkten zu bzw. abnehmende Höhe aufweist.
15. Röhrenreaktor (2) nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Gaszuführungsrohre (34) vor Eintritt in die Reaktionsrohre (16) durch eine - vorzugsweise gasdurchlässige - Zentrierplatte (46) hindurchgeführt sind.

16. Röhrenreaktor (2) nach Anspruch 15, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Zentrierplatte (46) auf den Gaszuführungsrohren (34) prinzipiell bis zu deren freien Enden hin verschiebbar ist.
17. Röhrenreaktor (2) nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Gaszuführungsrohre (34) an ihren freien Enden Zentriermittel (120) zu ihrer Zentrierung in bezug auf die zugehörigen Reaktionsrohre (16) aufweisen.
18. Röhrenreaktor (2) nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Gaszuführungsrohre (34) zumindest an ihren freien Enden Mischdüsen (64) zur Verwirbelung des durch sie zugeführten zweiten Reaktanten mit dem ersten aufweisen.
19. Röhrenreaktor (2) nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Gaszuführungsrohre (34), vorzugsweise an ihrem Eintritt, ein - ggf. einstellbares - Drosselorgan zur Dosierung der aus ihnen austretenden Strömung aufweisen.
20. Röhrenreaktor (2) nach den Ansprüchen 18 und 19, dadurch **gekennzeichnet**, daß das Drosselorgan mit der Mischdüse (64) eine Einheit bildet.
21. Röhrenreaktor (2) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Gaszuführungsrohre (34) jeweils mehrere über ihre Länge verteilte Gasaustrittsstellen aufweisen.

22. Röhrenreaktor (2) nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die betreffenden Gasaustrittsstellen zum Teil noch außerhalb der Reaktionsrohre (16) liegen.
23. Röhrenreaktor (2) nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Gaszuführungsrohre (34) noch vor der in dem jeweiligen Reaktionsrohr (16) enthaltenen Katalysatorfüllung (62) enden.
24. Röhrenreaktor (2) nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Gaszuführungsrohre (34) in einer der Katalysatorfüllung (62) vorgelagerten Inertmaterialschiicht enden.
25. Röhrenreaktor (2) nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Wärmeträgerkreislauf entsprechend ausgelegt ist, die Betriebstemperatur von einem verhältnismäßig niedrigen Wert am Gaseintrittsende der Reaktionsrohre (16) hinweg entlang den Reaktionsrohren zu steigern.
26. Röhrenreaktor (2) nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß der Wärmeträgerkreislauf des weiteren entsprechend ausgelegt ist, die Betriebstemperatur in einem weiter stromabwärts gelegenen Abschnitt der Reaktionsrohre (16) konstant zu halten.
27. Röhrenreaktor (2) nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß im Bereich des betreffenden Rohrabschnitts eine Verdampfung des Wärmeträgers erfolgt.
28. Röhrenreaktor (2) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Wärmeträgerkreislauf ent-

sprechend ausgelegt ist, die Betriebstemperatur zum Gasaustrittsende der Reaktionsrohre (16) hin abzusenken.

29. Röhrenreaktor (2) nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß eine Gasauslaßkammer (146) innerhalb der gasaustrittsseitigen Haube (20) durch Einbauten oder dergl. ein geringstmögliches Volumen besitzt.
30. Röhrenreaktor (2) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß ein Teil des in die Reaktionsrohre eingespeisten zweiten Reaktanten dem ersten Reaktanten bereits vor Eintritt in den Reaktor zugemischt wird.
31. Röhrenreaktor (2) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß er in bezug auf den hauptsächlichen Reaktionsgasstrom mit einem oder mehreren gleich- oder andersartigen Reaktoren in Reihe geschaltet ist.

Fig.1

2

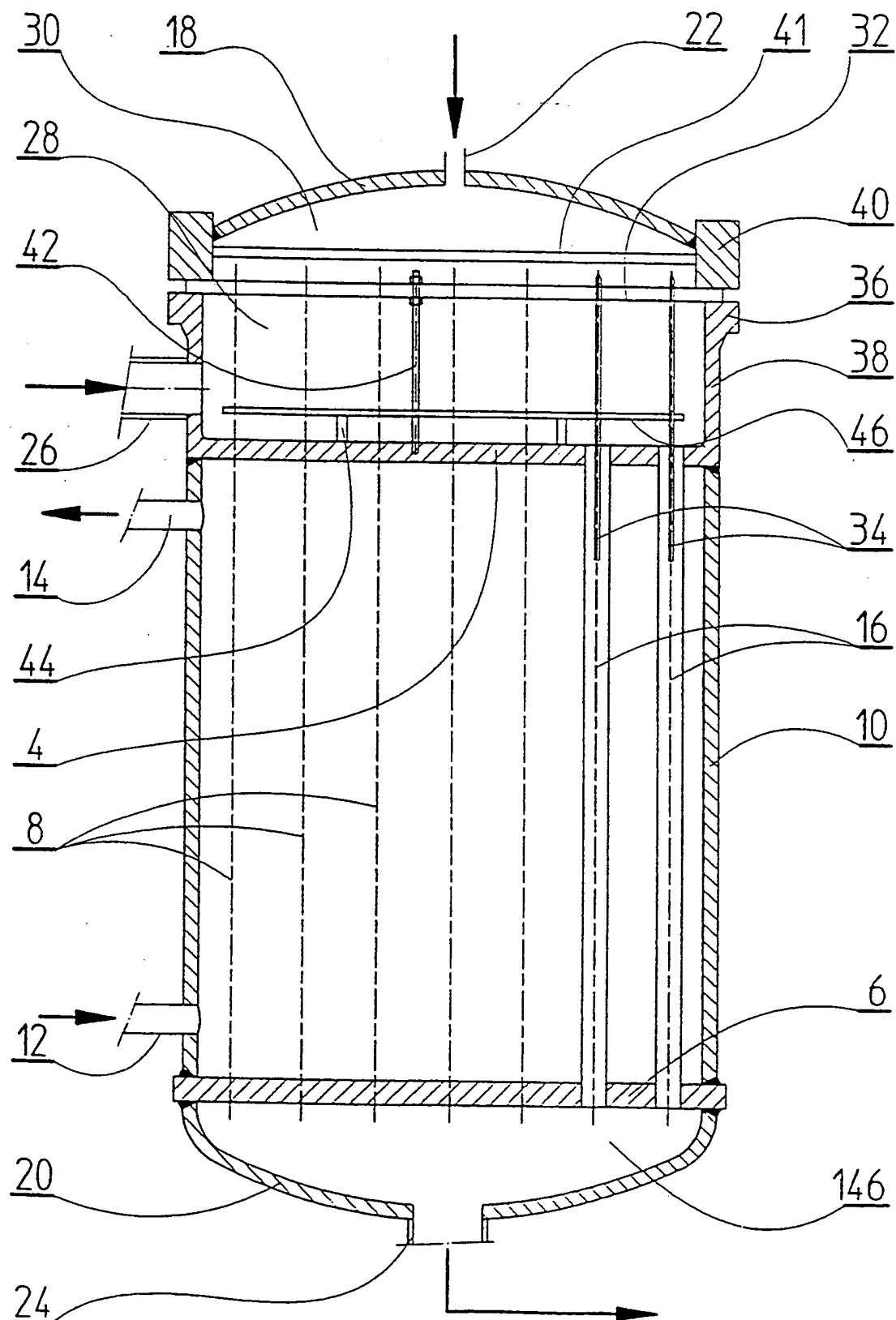


Fig.2

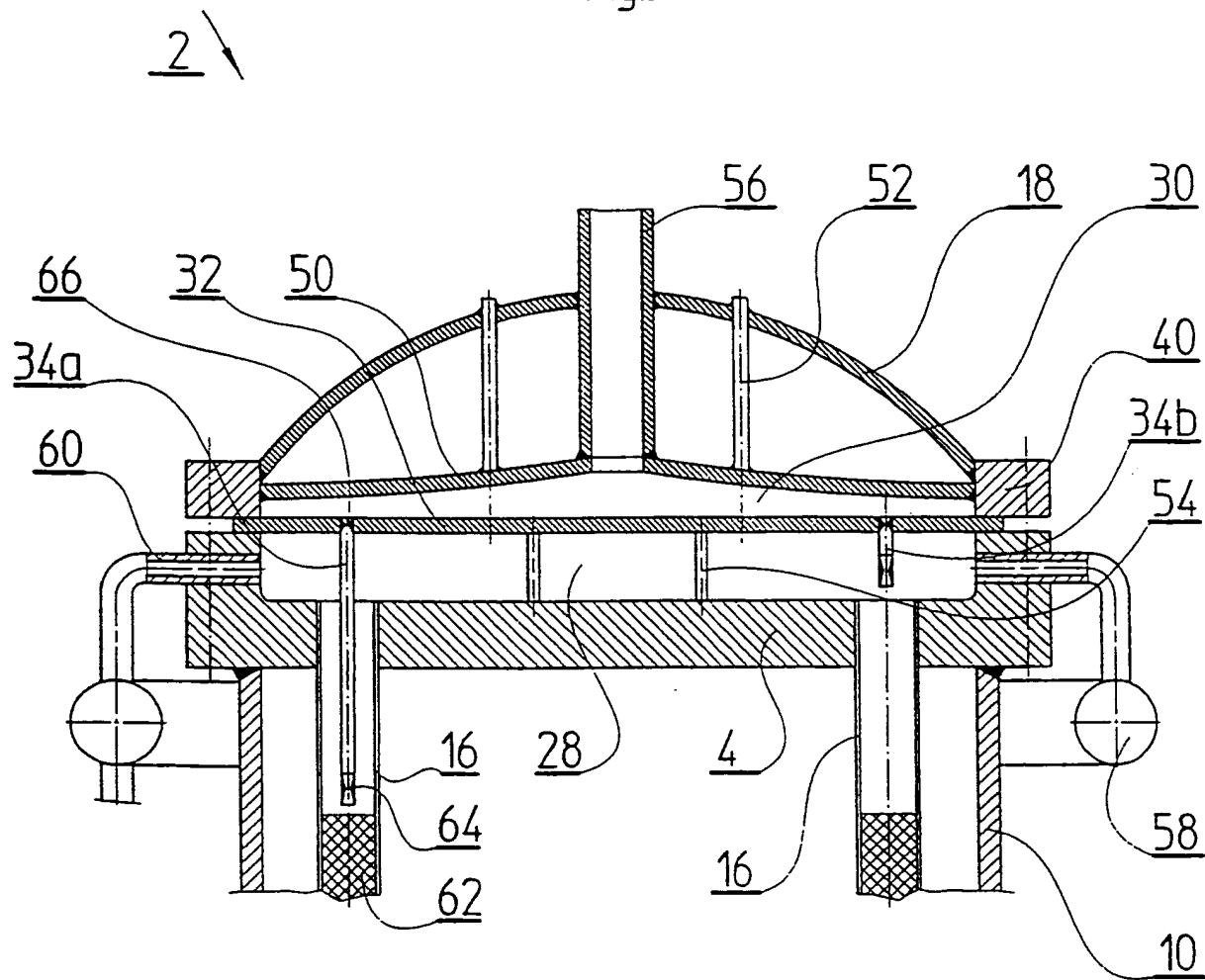




Fig.3

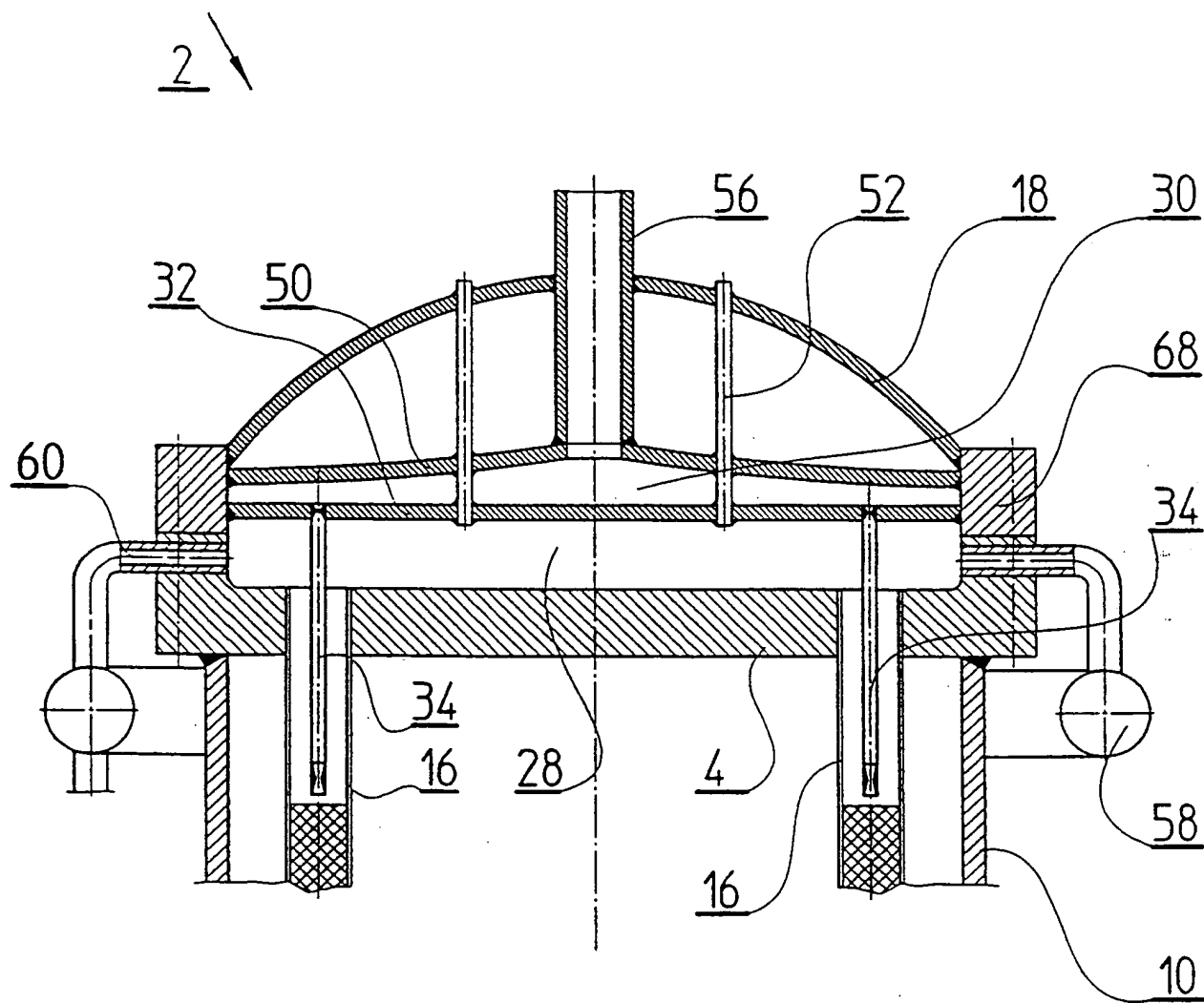


Fig.4

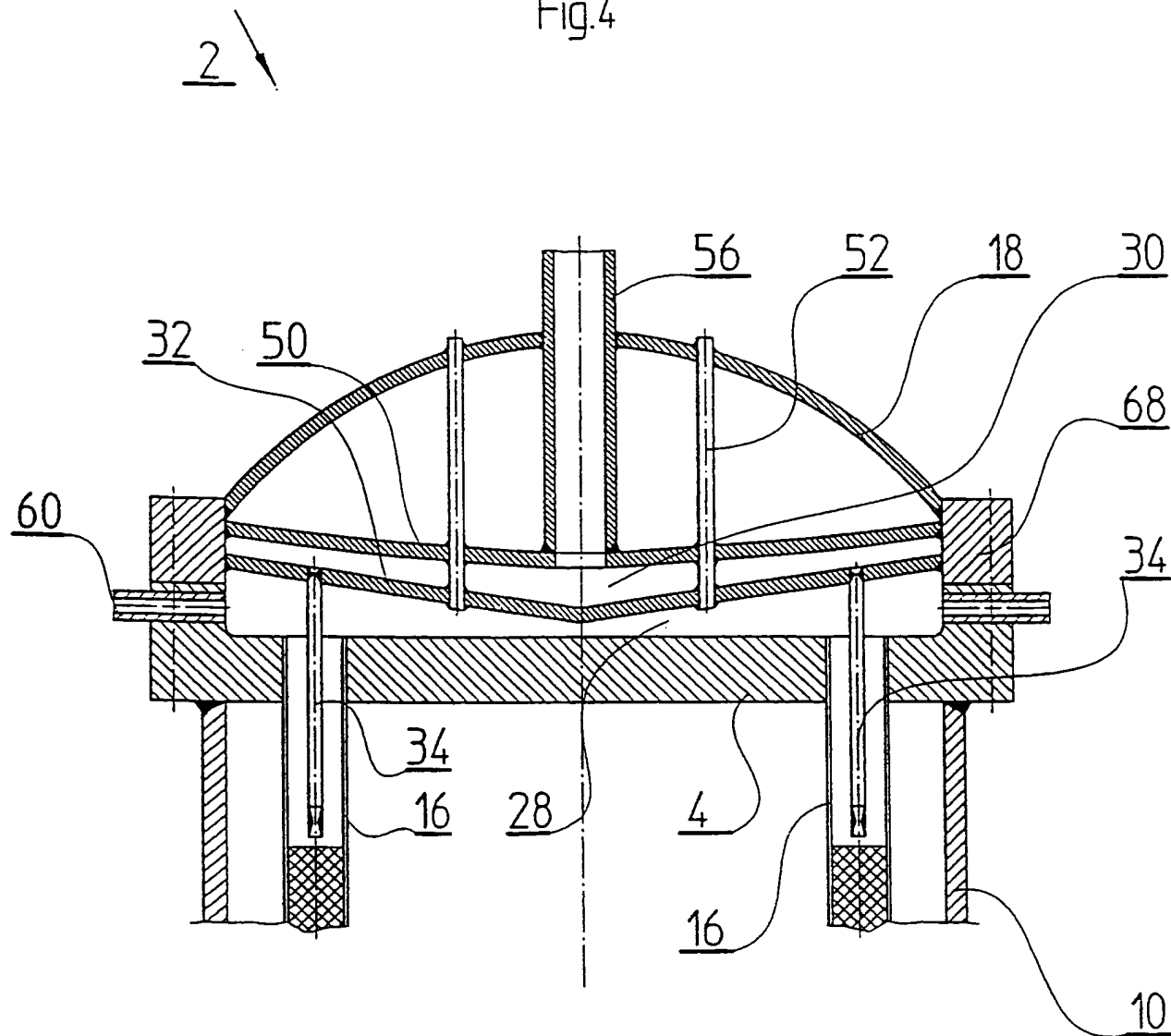
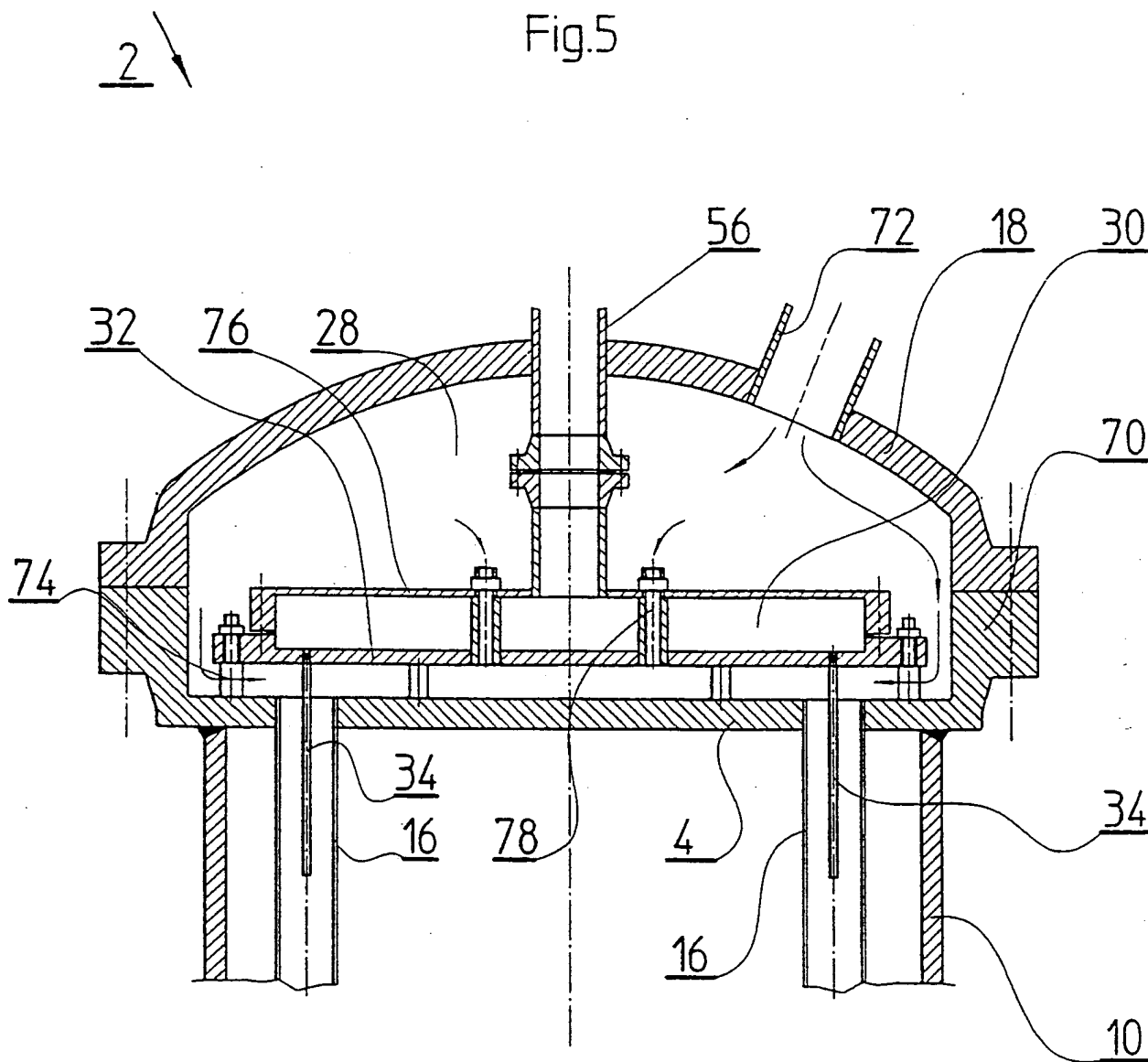


Fig.5



6/9

Fig.6

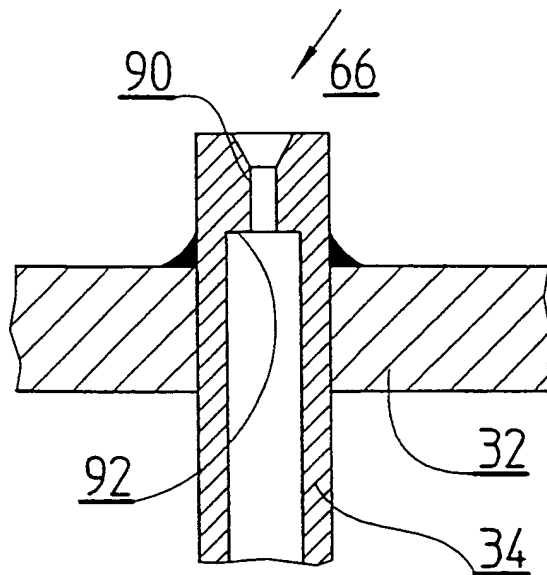
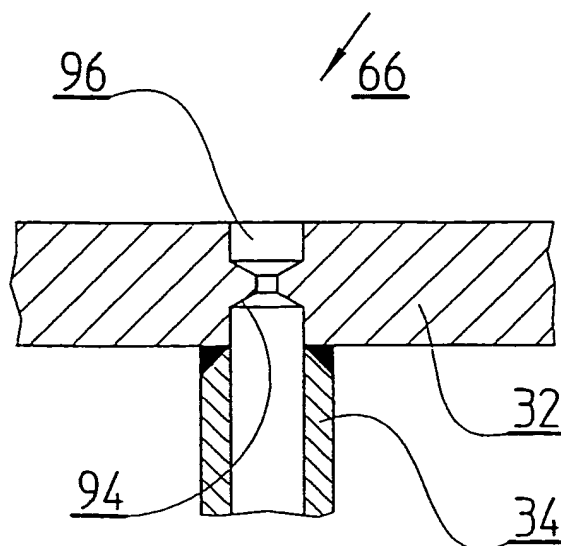


Fig.7



7/9

Fig.8

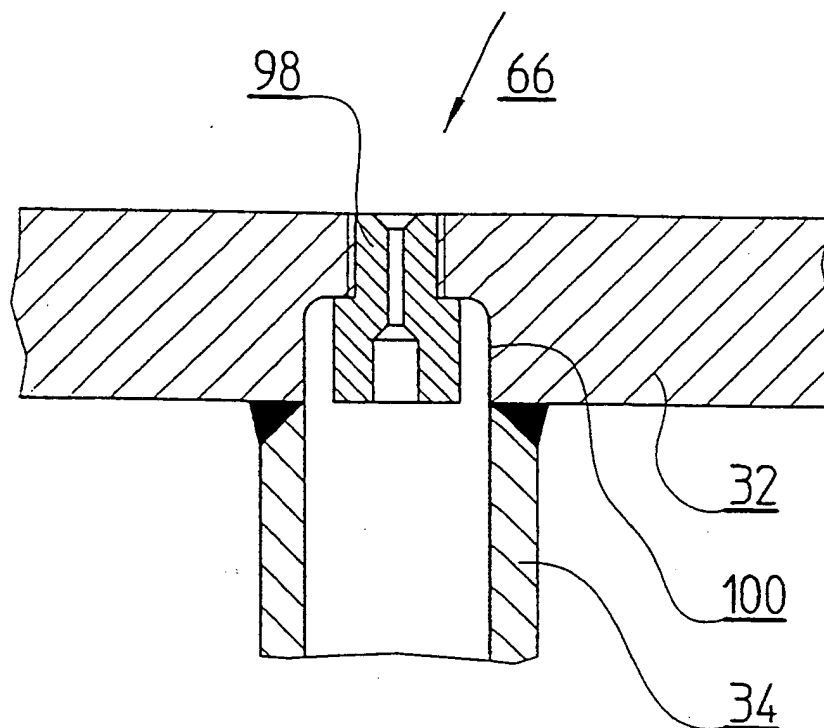


Fig.9

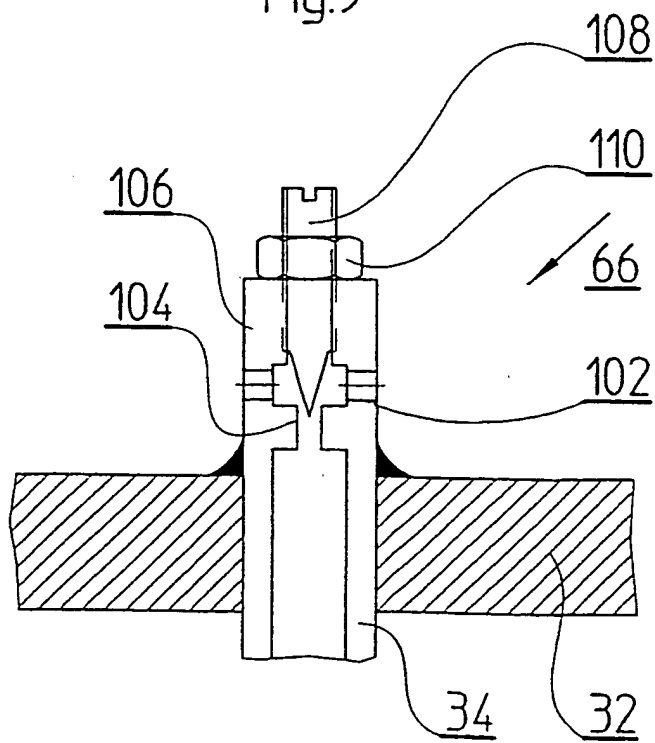
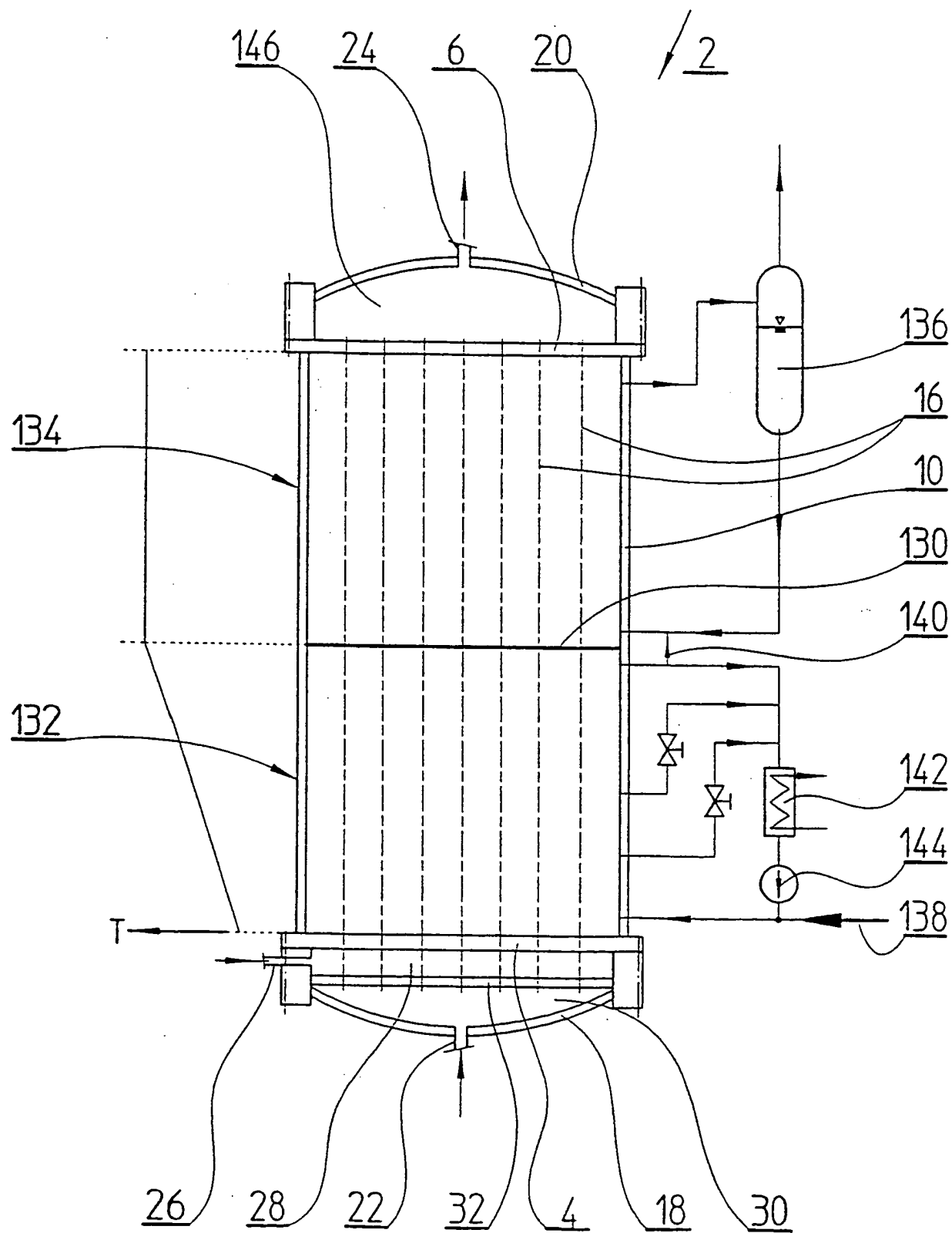




Fig.11



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 01/05030

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J8/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Category of document with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 518 284 A (FOSTER E GORDON) 30 June 1970 (1970-06-30)	1,2, 23-28, 30,31 8-12,15, 17,21
Y	column 1, line 33 - column 2, line 49 column 4, line 30 - line 66 column 6, line 17 - line 58 figures 1-7	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 372 (C-533), 5 October 1988 (1988-10-05) -& JP 63 123433 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD:OTHERS: 01), 27 May 1988 (1988-05-27) abstract	1,23, 25-27

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 September 2001

Date of mailing of the international search report

12/09/2001

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2260 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vlassis, M



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: al Application No

PCT/EP 01/05030

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 05947 A (ICI PLC ;DUNNE MICHAEL DAVID (GB); NIEN STEPHEN JAMES O (GB); FARN) 20 February 1997 (1997-02-20) cited in the application page 6, line 3 -page 8, line 6 page 8, line 28 - line 36 figures 1,26 ---	1-4,18
X	DE 16 67 247 A (DEUTSCHE TEXACO AG) 16 September 1971 (1971-09-16) page 3, paragraph 5 -page 4, paragraph 2 claims 1,2; figures 1,2 ---	1-3,10, 12,17,23
Y	US 3 268 299 A (RUSSELL SAMUEL T) 23 August 1966 (1966-08-23) column 3, line 71 -column 5, line 57 column 6, line 27 - line 61 figures 1-7,9,10 ---	8-12,15, 17,21
A	WO 98 55216 A (BAYER AG ;LANGER REINHARD (DE)) 10 December 1998 (1998-12-10) page 8, line 6 - line 27 page 9, line 4 -page 10, line 9 figures 1-9 -----	1,21,22

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern: al Application No

PCT/EP 01/05030

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3518284 A	30-06-1970	NONE	
JP 63123433 A	27-05-1988	JP 1944923 C	23-06-1995
		JP 6073625 B	21-09-1994
WO 9705947 A	20-02-1997	AT 183667 T	15-09-1999
		AU 718655 B	20-04-2000
		AU 6622496 A	05-03-1997
		BR 9609838 A	09-03-1999
		CA 2205002 A	20-02-1997
		CN 1192706 A	09-09-1998
		DE 69603970 D	30-09-1999
		DE 69603970 T	09-12-1999
		DK 843590 T	07-02-2000
		EP 0843590 A	27-05-1998
		ES 2138365 T	01-01-2000
		JP 11510431 T	14-09-1999
		NO 980520 A	06-02-1998
		NZ 313697 A	28-05-1999
		US 5958364 A	28-09-1999
DE 1667247 A	16-09-1971	NONE	
US 3268299 A	23-08-1966	NONE	
WO 9855216 A	10-12-1998	DE 19723322 A	10-12-1998

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: ales Aktenzeichen

PCT/EP 01/05030

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 B01J8/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 518 284 A (FOSTER E GORDON) 30. Juni 1970 (1970-06-30)	1,2, 23-28, 30,31
Y	Spalte 1, Zeile 33 - Spalte 2, Zeile 49 Spalte 4, Zeile 30 - Zeile 66 Spalte 6, Zeile 17 - Zeile 58 Abbildungen 1-7	8-12,15, 17,21
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 372 (C-533), 5. Oktober 1988 (1988-10-05) -& JP 63 123433 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD;OTHERS: 01), 27. Mai 1988 (1988-05-27) Zusammenfassung	1,23, 25-27

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. September 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12/09/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Vlassis, M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: \* ales Aktenzeichen

PCT/EP 01/05030

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97 05947 A (ICI PLC ;DUNNE MICHAEL DAVID (GB); NIEN STEPHEN JAMES O (GB); FARN) 20. Februar 1997 (1997-02-20) in der Anmeldung erwähnt Seite 6, Zeile 3 -Seite 8, Zeile 6 Seite 8, Zeile 28 - Zeile 36 Abbildungen 1,26 ---	1-4,18
X	DE 16 67 247 A (DEUTSCHE TEXACO AG) 16. September 1971 (1971-09-16) Seite 3, Absatz 5 -Seite 4, Absatz 2 Ansprüche 1,2; Abbildungen 1,2 ---	1-3,10, 12,17,23
Y	US 3 268 299 A (RUSSELL SAMUEL T) 23. August 1966 (1966-08-23) Spalte 3, Zeile 71 -Spalte 5, Zeile 57 Spalte 6, Zeile 27 - Zeile 61 Abbildungen 1-7,9,10 ---	8-12,15, 17,21
A	WO 98 55216 A (BAYER AG ;LANGER REINHARD (DE)) 10. Dezember 1998 (1998-12-10) Seite 8, Zeile 6 - Zeile 27 Seite 9, Zeile 4 -Seite 10, Zeile 9 Abbildungen 1-9 ---	1,21,22

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 01/05030

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3518284 A	30-06-1970	KEINE	
JP 63123433 A	27-05-1988	JP 1944923 C	23-06-1995
		JP 6073625 B	21-09-1994
WO 9705947 A	20-02-1997	AT 183667 T	15-09-1999
		AU 718655 B	20-04-2000
		AU 6622496 A	05-03-1997
		BR 9609838 A	09-03-1999
		CA 2205002 A	20-02-1997
		CN 1192706 A	09-09-1998
		DE 69603970 D	30-09-1999
		DE 69603970 T	09-12-1999
		DK 843590 T	07-02-2000
		EP 0843590 A	27-05-1998
		ES 2138365 T	01-01-2000
		JP 11510431 T	14-09-1999
		NO 980520 A	06-02-1998
		NZ 313697 A	28-05-1999
		US 5958364 A	28-09-1999
DE 1667247 A	16-09-1971	KEINE	
US 3268299 A	23-08-1966	KEINE	
WO 9855216 A	10-12-1998	DE 19723322 A	10-12-1998



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
15. November 2001 (15.11.2001)

PCT

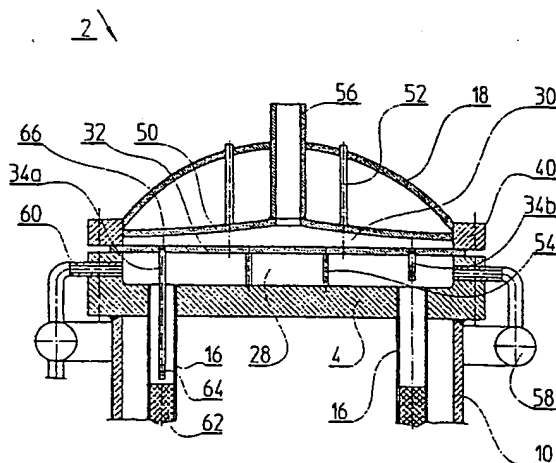
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/85332 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **B01J 8/06** GMBH [DE/DE]; Werfstrasse 17, 94469 Deggen Dorf (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/05030
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
4. Mai 2001 (04.05.2001) (72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GÜTLHUBER, Friedrich [DE/DE]; Gartenstrasse 4, 94526 Metten (DE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (74) Anwälte: BAUER, Robert usw.; Boeters & Bauer, Berateranger 15, 81541 München (DE).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
100 21 986,1 5. Mai 2000 (05.05.2000) DE (81) Bestimmungsstaaten (national): JP, KR, US.
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): DEGGENDORFER WERFT UND EISENBAU (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: TUBULAR REACTOR FOR CARRYING OUT EXOTHERMIC GAS PHASE REACTIONS

(54) Bezeichnung: RÖHRENREAKTOR ZUR DURCHFÜHRUNG EXOTHERMER GASPHASENREAKTIONEN



(57) Abstract: The invention relates to a tubular reactor (2), for carrying out exothermic gas phase reactions, comprising a sealed reaction tube bundle (8), extending between two tube endplates (4, 6), with a reaction gas mixture flowing therein, irrigated by a heat transfer medium, within an enclosing reactor jacket (10) and a cap (18, 20), spanning each of the tube endplates (4, 6) connected to a gas feed, or gas outlet line respectively. The invention is characterised in that within the gas feed side cap (18), as well as a first gas-introduction chamber (28), connected to the interior of the reaction tubes (16), a separately-fed, second gas-introduction chamber (30), with separate tube endplate (32), connected to the gas introduction end, or to a separate gas introduction tube extending to directly before the gas introduction end of the reaction tubes, is provided for a second reaction gas. The premature mixing of explosion-critical reactants with the reaction gas stream can thus be avoided, with a relatively simple and practical construction, which improves the reactant loading thereof.

(57) Zusammenfassung: Ein Röhrenreaktor (2) zur Durchführung exothermer Gasphasenreaktionen und mit einem sich abgedichtet zwischen zwei Rohrböden (4, 6) erstreckenden, von einem Reaktionsgasgemisch durchströmten Reaktionsrohrbündel (8), das innerhalb eines umgebenden Reaktormantels (10) von einem Wärmeträger umspült wird, sowie mit einer den jeweiligen Rohrböden (4, 6) überspannenden Haube

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 01/85332 A1



**Veröffentlicht:**  
*mit internationalem Recherchebericht  
mit geänderten Ansprüchen und Erklärung*

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.*

**Veröffentlichungsdatum der geänderten Ansprüche und  
Erklärung:** 21. Februar 2002

---

(18, 20) in Verbindung mit einer Gaszuführungs- bzw. einer Gasabführungsleitung kennzeichnet sich dadurch, dass sich innerhalb der gaseintrittsseitigen Haube (18) neben einer mit dem Inneren der Reaktionsrohre (16) in Verbindung stehenden ersten Gaszuführungskammer (28) eine separat speisbare und einen eigenen Rohrboden (32) aufweisende zweite Gaszuführungskammer (30) in Verbindung mit in das Gaseintrittsende oder bis unmittelbar vor das Gaseintrittsende der Reaktionsrohre (16) ragenden separaten Gaszuführungsrohren (34) für ein zweites Reaktionsgas befindet. Dadurch wird bei verhältnismässig einfacher konstruktiver Ausführbarkeit eine vorzeitige Beimischung eines explosionskritischen Reaktanten zu dem Reaktionsgasstrom vermieden, womit dessen Beladung mit diesem Reaktanten verbessert werden kann.



**GEÄNDERTE ANSPRÜCHE**

[beim Internationalen Büro am 9. November 2001 (09.11.01) eingegangen ;  
ursprüngliche Ansprüche 1, 12, 15-21, 23, 24 und 30 geändert ;  
alle weitere Ansprüche unverändert (6 Seiten)]

1. Röhrenreaktor (2) zur Durchführung exothermer Gasphasenreaktionen, mit einem sich abgedichtet zwischen zwei Rohrböden (4, 6) erstreckenden, von einem Reaktionsgasgemisch durchströmten und eine Katalysatorfüllung aufweisenden Reaktionsrohrbündel (8), das innerhalb eines umgebenden Reaktormantels (10) von einem Wärmeträger umspült wird, mit einer den jeweiligen Rohrboden (4, 6) überspannenden Haube (18, 20) in Verbindung mit einer Gaszuführungs- bzw. einer Gasabführungsleitung und mit gaseintrittsseitig in die Reaktionsrohre (16) hineinragenden und aus einer eigenen Gaszuführungsleitung speisbaren separaten Gaszuführungsrohren (34) für einen zweiten Reaktanten, dadurch **gekennzeichnet**, daß sich innerhalb der gaseintrittsseitigen Haube (18) neben einer mit dem Inneren der Reaktionsrohre (16) in Verbindung stehenden ersten Gaszuführungskammer (28) eine separat mit dem zweiten Reaktanten speisbare und einen eigenen Rohrboden (32) aufweisende zweite Gaszuführungskammer (30) in Verbindung mit den separaten separaten Gaszuführungsrohren (34) befindet, aus der diese separaten Gaszuführungsrohre über jeweils ein eigenes Drosselorgan (66; 122) speisbar sind.
2. Röhrenreaktor (2) nach Anspruch 1, dadurch **gekennzeichnet**, daß zumindest eine der beiden Gaszuführungskammern (28, 30) ein wesentlich geringeres Volumen besitzt als der verfügbare Raum unter der gaseintrittsseitigen Haube (18) dies zulassen würde.
3. Röhrenreaktor (2) nach Anspruch 2, dadurch **gekennzeichnet**, daß die betreffende Gaszuführungskammer (28, 30) gegenüber

dem verfügbaren Volumen durch mindestens einen Einbau (50) verkleinert ist.

4. Röhrenreaktor (2) nach Anspruch 3, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Einbau aus einer in die gaseintrittsseitige Haube (18) transversal verlaufend eingeschweißten Platte (50) besteht.
5. Röhrenreaktor (2) nach Anspruch 4, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Platte (50) zusätzlich in ihrem mittleren Bereich an der gaseintrittsseitigen Haube (18) abgestützt ist.
6. Röhrenreaktor (2) nach Anspruch 5, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Abstützung zumindest teilweise von einem entsprechend massiven zentralen Gaszuführungsrohr (56) gebildet wird.
7. Röhrenreaktor (2) nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Platte (50) und ggf. ebenso der Rohrboden (32) der zweiten Gaszuführungskammer (30) im wesentlichen gewölbt oder konisch ist.
8. Röhrenreaktor (2) nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Rohrboden (32) der zweiten Gaszuführungskammer (30) gegenüber dem gaseintrittsseitigen Rohrboden (4) des Reaktionsrohrbündels (8) und/oder gegenüber der gaseintrittsseitigen Haube (18) abgestützt ist.
9. Röhrenreaktor (2) nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Rohrboden (32) der zweiten Gaszuführungskammer (30) zwischen einem Flansch (40) der gaseintrittsseitigen Haube (18) und einem solchen (36) in Verbindung mit dem Reaktormantel (10) eingespannt ist.

10. Röhrenreaktor (2) nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Rohrboden (32) der zweiten Gaszuführungskammer (30) samt dieser lösbar an dem gaseintrittsseitigen Rohrboden (4) des Reaktionsrohrbündels (8) angebracht ist.
11. Röhrenreaktor (2) nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch **gekennzeichnet**, daß die gesamte zweite Gaszuführungskammer (30) mit der gaseintrittsseitigen Haube (18) integriert ist.
12. Röhrenreaktor (2) nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß die zweite Gaszuführungskammer (30) samt den daran anschließenden separaten Gaszuführungsrohren (34) ebenso wie die gaseintrittsseitige Haube (18) abnehmbar ist.
13. Röhrenreaktor (2) nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß zumindest eine der beiden Gaszuführungskammern (28, 30) eine Gasverteilungsplatte (41) mit Durchbrechungen variierenden Querschnitts aufweist.
14. Röhrenreaktor (2) nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß zumindest eine der Gaszuführungskammern (28, 30) von der Reaktorlängsmittelachse hinweg eine nach Strömungsverteilungsgesichtspunkten zu bzw. abnehmende Höhe aufweist.
15. Röhrenreaktor (2) nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß die separaten Gaszuführungsrohre (34) vor Eintritt in die Reaktionsrohre (16) durch eine

- vorzugsweise gasdurchlässige - Zentrierplatte (46) hindurchgeführt sind.
16. Röhrenreaktor (2) nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Zentrierplatte (46) auf den separaten Gaszuführungsrohren (34) prinzipiell bis zu deren freien Enden hin verschiebbar ist.
17. Röhrenreaktor (2) nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die separaten Gaszuführungsrohre (34) an ihren freien Enden Zentriermittel (120) zu ihrer Zentrierung in bezug auf die zugehörigen Reaktionsrohre (16) aufweisen.
18. Röhrenreaktor (2) nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die separaten Gaszuführungsrohre (34) zumindest an ihren freien Enden Mischdüsen (64) zur Verwirbelung des durch sie zugeführten zweiten Reaktanten mit dem ersten aufweisen.
19. Röhrenreaktor (2) nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Drosselorgane (66) der separaten Gaszuführungsrohre (34) individuell einstellbar sind.
20. Röhrenreaktor (2) nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Drosselorgane (122) mit den Mischdüsen (64) jeweils eine Einheit bilden.
21. Röhrenreaktor (2) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die separaten Gaszuführungsrohre (34) jeweils mehrere über ihre Länge verteilte Gasaustrittsstellen aufweisen.

22. Röhrenreaktor (2) nach Anspruch 21, dadurch **gekennzeichnet**, daß die betreffenden Gasaustrittsstellen zum Teil noch außerhalb der Reaktionsrohre (16) liegen.
23. Röhrenreaktor (2) nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß die separaten Gaszuführungsrohre (34) noch vor der in dem jeweiligen Reaktionsrohr (16) enthaltenen Katalysatorfüllung (62) enden.
24. Röhrenreaktor (2) nach Anspruch 23, dadurch **gekennzeichnet**, daß die separaten Gaszuführungsrohre (34) in einer der Katalysatorfüllung (62) vorgelagerten Inertmaterialschiicht enden.
25. Röhrenreaktor (2) nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Wärmeträgerkreislauf entsprechend ausgelegt ist, die Betriebstemperatur von einem verhältnismäßig niedrigen Wert am Gaseintrittsende der Reaktionsrohre (16) hinweg entlang den Reaktionsrohren zu steigern.
26. Röhrenreaktor (2) nach Anspruch 25, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Wärmeträgerkreislauf des weiteren entsprechend ausgelegt ist, die Betriebstemperatur in einem weiter stromabwärts gelegenen Abschnitt der Reaktionsrohre (16) konstant zu halten.
27. Röhrenreaktor (2) nach Anspruch 26, dadurch **gekennzeichnet**, daß im Bereich des betreffenden Rohrabschnitts eine Verdampfung des Wärmeträgers erfolgt.

28. Röhrenreaktor (2) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Wärmeträgerkreislauf entsprechend ausgelegt ist, die Betriebstemperatur zum Gasaustrittsende der Reaktionsrohre (16) hin abzusenken.
29. Röhrenreaktor (2) nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß eine Gasauslaßkammer (146) innerhalb der gasaustrittsseitigen Haube (20) durch Einbauten oder dergl. ein geringstmögliches Volumen besitzt.
30. Röhrenreaktor (2) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß ein Teil des durch die separaten Gaszuführungsrohre (34) in die Reaktionsrohre eingespeisten zweiten Reaktanten dem ersten Reaktanten bereits vor Eintritt in den Reaktor zugemischt wird.
31. Röhrenreaktor (2) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß er in bezug auf den hauptsächlichen Reaktionsgasstrom mit einem oder mehreren gleich- oder andersartigen Reaktoren in Reihe geschaltet ist.

**IN ARTIKEL 19 (1) GENANNT ERKLÄRUNG**

Die vorgenommenen Änderungen im Anspruch 1 tragen den Entgegenhaltungen des Recherchenberichts Rechnung. Dabei geht der Gattungsbegriff des Anspruchs 1 aus von US 3,518,284 A.

Die Änderung im Anspruch 19 trägt der Aufnahme eines Teilmerkmals des ursprünglichen Anspruchs 19 in den Anspruch 1 Rechnung, die Änderung im Anspruch 20 der im Anspruch 19 vorgenommenen Änderung. Die Änderungen in den Ansprüchen 12, 15 - 18, 21, 23, 24 und 30 sind nur redaktioneller Natur und sollen die Verständlichkeit dieser Ansprüche erleichtern.

**This Page Blank (uspto)**



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

This Page Blank (uspto)